BUND BREPUBLIK DEU CHLAND



REC'D **1 0 FEB 2004**WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 60 849.0

Anmeldetag:

23. Dezember 2002

Anmelder/inhaber:

ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart/DE

Bezeichnung:

Messfühler

IPC:

G 01 N 27/407

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. Dezember 2003 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident Im Auftrag

best

Ebert

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) **BEST AVAILABLE COPY**

1 -

R.304426

19.12.2002

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Meßfühler

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Meßfühler zur Bestimmung 15 einer physikalischen Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. 20

25

Bei Meßfühlern, die dem Abgas von Brennkraftmaschinen ausgesetzt sind, bilden sich während des Fahrbetriebs infolge von Verbrennungsrückständen und im Abgas enthaltener Verbindungen, wie Schwermetalle, z.B. Blei, Mangan, Zink, Kadmium, Magnesium, Cer, Phosphor, Silizium, die aus

- Additiven oder Restverunreinigungen in den Kraftstoffen, Schmierölen und in Dichtungen der Brennkraftmaschine herrühren, Ablagerungen auf dem Sensorelement, die langfristig zu einer Verglasung oder Verstopfung der
- Diffusionsbarriere und Schutzschichten bzw. zu einer 30 Vergiftung, d.h. eine Passivierung der katalytischen Aktivität, der Elektroden des Sensorelements führen. Die sog.

Vergiftung des Meßfühlers stört die Funktion des Sensorelements, da die vorzugsweise aus Platin oder Platinlegierungen bestehenden Elektroden ihre katalytische Funktion verlieren.

5

Um dieser sog. Sondenvergiftung durch Bleirückstände zu begegnen ist bei einem bekannten Meßfühler dieser Art (EP 0 159 905 B1) die äußere Elektrode des Sensorelements mit einem Schutzbelag aus einem hitzebeständigen Metalloxid beschichtet, in dem bleieinfangende, stabile Metalle aus der Gruppe Platin, Ruthenium, Palladium, Nickel, Gold und Legierungen derselben gleichmäßig verteilt sind.

Vorteile der Erfindung

15

20

25

30

Der erfindungsgemäße Meßfühler mit den Merkmalen des Anspruchs 1 hat den Vorteil, daß die neuartige Schutzschicht äußerst wirkungsvoll eine "Vergiftung" der Elektroden des Meßfühlers durch Silizium- und Phosphorverbindungen sowie andere partikel- und gasförmige schädliche Bestandteile im Meßgas verhindert und fertigungstechnisch kostengünstig hergestellt werden kann. Durch ihre extreme Porösität kann die Schutzschicht in großer Schichtdicke, z.B. größer als 250µm, aufgebracht werden, was ihre Effektivität gegen Schadstoffe erhöht, ohne daß die Funktionseigenschaften des Sensorelements beeinträchtigt werden. Die zugesetzten Feststoffe der Schutzschicht können z.B. als Oxide, Carbonate, Acetate oder Nitrate von Ca, Al, La, Mg, Li, Ti, Zr eingebracht werden. Der erfindungsgemäße Meßfühler kann als Fingersonde oder auch als Planarsonde ausgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Schutzschicht auf dem Sensorelement des Meßfühlers gemäß Anspruch 5 hat den Vorteil, daß die Viskosität und der Feststoffgehalt der wasserbasiert zubereiteten, vergießbaren Masse (Schlicker) oder verstreichbaren, teigartigen Masse (Paste) für das jeweils gewählte Auftragungsverfahren optimiert werden kann. Als anorganische Binder wird bevorzugt Aluminium-Nitrat oder ein Aluminium-Hydroxid-Gel und als organischer Binder bevorzugt wasserlösliche Polymere, z.B. PVP (Polyvinylpyrolidon), Hydroxyethylcellulose, Tylose oder Zaponlack, oder wasserdispergierbare Polymere, z.B. Polyvinylalkohole (PVA) oder Polyvinylacetate (PVAe), zugesetzt. Durch die Wahl des Auftragungsverfahren sowie des Trocknungs- und Ausbrennprofils wird die gewünschte Schichtdicke, Schichtporösität, Schichthaftung und die Schichtstabilität der Schutzschicht bestimmt.

5

15

20

25

Die Haftung der Schutzschicht auf dem Sensorelement und die Haltbarkeit der Schutzschicht kann prinzipiell durch eine hohe Ausbrenntemperatur beim Fertigungsverfahren verbessert werden. Allerdings ist dabei ein Verlust der Aktivität der Schutzschicht in Kauf zu nehmen. Zur Erzielung einer vorteilhaft großen Schichthaftung bei einer niedrigen Einbrenntemperatur, die keine Beeinträchtigung der Schutzfunktion der Schutzschicht bewirkt, wird gemäß weiteren Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Oberfläche des Senorelements vor Auftragen der Schutzschicht entsprechend vorbereitet.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement mit einem umlaufenden Rahmen auf dem Schutzbelag gefertigt und gesintert und die Masse in den Rahmen eingedruckt, z.B. im Siebdruckverfahren, eingestrichen oder eingetropft. Der Rahmen wird vorzugsweise aus dichtsinterndem Zirkoniumoxid (ZrO_2) hergestellt.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement noch zusätzlich zu dem umlaufenden Rahmen mit innerhalb des Rahmens von der Oberfläche des Schutzbelags abstehenden Pfeilern hergestellt und gesintert. Die Pfeiler werden dabei vorzugsweise aus dem gleichen Material wie der Schutzbelag gefertigt. Die Pfeiler bewirken eine höhere Stabilität sowie eine mechanische Verankerung der Schutzschicht auf dem Schutzbelag des Sensorelements.

15

20

25

Gemäß einer alternativen Ausführungsform der Erfindung wird das Sensorelement mit einer den Schutzbelag überziehenden, sehr porösen Haftschicht gefertigt und gesintert und die Masse auf die Haftschicht aufgedruckt, aufgestrichen, aufgerollt oder aufgetropft. Als Material für die sehr poröse Schutzschicht wird vorzugsweise Zirkoniumoxid (ZrO₂) mit einem gegenüber dem Schutzbelag wesentlich größerem Anteil an Aluminiumoxid (Al₂O₃) und einem gegenüber dem Schutzbelag größeren Anteil eines Porenbildners verwendet. Die Schutzschicht dringt bei ihrem Aufbringen auf die Haftschicht wegen der großen Porösität der Haftschicht in diese ein und wird durch den anschließenden Trocknungs- und Ausbrennprozeß mechanisch in der Haftschicht und damit am Sensorelement fest verankert.

Durch die in den weiteren Ansprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Anspruch 1 angegeben Verfahrens möglich.

Zeichnung

10

20

25

30

Die Erfindung ist anhand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen jeweils in schematischer Darstellung:

- Fig. 1 ausschnittweise einen Längsschnitt eines Sensorelements eines Meßfühlers,
- Fig. 2 jeweils eine vergrößerte Darstellung des
- bis 4 Ausschnitts A in Fig. 1 mit einem
 Ausführungsbeispiel für die Vorbehandlung des
 Elektroden-Schutzbelags im Meßfühler gemäß
 Fig. 1.

15 Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Das in Fig. 1 ausschnittweise im Längsschnitt schematisiert dargestellte Sensorelement 30 für einen z.B. als planare Breitband-Lambdasonde ausgebildeten Meßfühler zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen ist im Aufbau und in der Wirkungsweise bekannt und beispielsweise in der DE 199 41 051 Al detailliert beschrieben. Es weist einen aus einem Folienverbund bestehenden Keramikkörper 10 auf, auf dessen Oberfläche eine äußere Elektrode 11 angeordnet ist, die wiederum von einem porösen Schutzbelag 12 bedeckt ist. Der poröse Schutzbelag 12 besteht aus einem Zirkoniumoxid (ZrO2) mit einem geringen Anteil von Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die äußere Elektrode 11 ist auf eine erste als Folie ausgeführte Festelektrolytschicht 13 aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumoxid (ZrO_2) aufgedruckt und mit einer auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 13 verlaufenden Leiterbahn 111 zum Anlegen eines

Spannungspotentials verbunden. Auf die Unterseite der Festelektrolytschicht 13 ist eine innere Elektrode 14 der äußeren Elektrode 11 gegenüberliegend aufgedruckt. Beide Elektroden 11, 14 bestehen aus Platin oder einer Platinlegierung. Auf die Unterseite der ersten Festelektrolytschicht 13 ist eine ebenfalls als Folie ausgeführte zweite Festelektrolytschicht 15 mittels Siebdruck eines pastösen, keramischen Materials aufgedruckt. In dieser zweiten Festelektrolytschicht 15 sind in bekannter Weise ein Meßgasraum 16, in dem die innere Elektrode 14 zusammen mit einer Meßelektrode 17 angeordnet ist, und ein Referenzgaskanal 18 in dem eine Referenzelektrode 19 angeordnet ist, ausgebildet. Der Referenzgaskanal 18 ist mit einem Referenzgas, z.B. Umgebungsluft, beaufschlagt, während 15 der Meßgasraum 16 über eine Diffusionsbarriere 20 und eine in die erste Festelektrolytschicht 13 eingebrachte, der Diffusionsbarriere 20 vorgeordnete Bohrung 21 dem Abgas der Brennkraftmaschine aussetzbar ist. Meßelektrode 17 und Referenzeleketrode 19 sowie die Diffusionsbarriere 20 sind auf einer dritten Festelektrolytschicht 22, die ebenfalls als keramische Folie ausgeführt ist, aufgedruckt. Die dritte Festelektrolytschicht 22 ist mit einer Trägerschicht 23 zusammenlaminiert, die ebenfalls aus einem Festelektrolyten bestehen kann. Auf der der dritten Festelektrolytschicht 22 zugekehrten Oberfläche der Trägerschicht 23 ist ein Widerstandsheizer 24 angeordnet, der in einer Isolierung 25 z.B. aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) eingebettet ist. Das so aufgebaute Sensorelement 30 wird in ein Gehäuse des Meßfühlers gasdicht eingesetzt und über Anschlußleitungen mit einem Anschlußstecker zum Anschließen eines Steuergeräts verbunden. Der vollständige Aufbau des Meßfühlers mit in dem

20

25

30

Gehäuse integriertem Sensorelement ist in der DE 197 41 203 C2 beschrieben.

Zur Verhinderung einer "Vergiftung" des Sensorelements 30 durch im Abgas enthaltene Rückstände und schädliche 5 partikelförmige oder gasförmige Bestandteile, insbesondere Silizium- und Phosphorverbindungen, ist das Sensorelement mit einer Schutzschicht 26 überzogen, die den porösen Schutzbelag 12 bedeckt und, ebenso wie die äußere Elektrode 11 und der poröse Schutzbelag 12, im Bereich der Bohrung 21 in der ersten Festelektrolytschicht 13 ausgespart ist. Die Schutzschicht 26 besteht aus hochaktivem γ - oder δ -Aluminiumoxid (Al $_2$ O $_3$) mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetallgruppe, Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder Lanthanidgruppe und weist eine große Porösität und eine 15 große Schichtdicke von z.B. $> 250 \mu m$ auf. Die Zusätze sind Oxide, Carbonate, Acetate oder Nitrate der genannten Elemente, z.B. Lithiumoxid.

20 Die Schutzschicht 26 auf dem Sensorelement 30 des Meßfühlers wird wie folgt hergestellt:

Die genannten Komponenten der Schutzschicht 26, also
Aluminiumoxid als feinteiliges, voluminöses Pulver und die

Zusätze, z.B. ein Erdalkalioxid, werden mit Anteilen eines
organischen und anorganischen Binders und eines Porenbildners
wasserbasiert zu einer vergießbaren Masse (Schlicker) oder
einer verstreichbaren, teigartigen Masse (Paste) zubereitet.
Die Viskosität (500 - 6000mPas) und der Feststoffgehalt

(35Gew-% oder weniger) der Masse wird an die Art des
nachfolgenden Auftragungsverfahrens bzw. der gewünschten
Schichtdicke der Schutzschicht 26 angepaßt. Die so

zubereitete Masse wird auf den Schutzbelag 12 des Sensorelements 30 aufgetragen. Das Auftragen kann durch Tauchen, Rollen Sprühen, Streichen, Tropfen oder Drucken vorgenommen werden. Bei einem fingerförmigen Sensorelement bietet sich vorteilhaft das Tauch-, Roll- oder Sprühverfahren an, bei einem planaren Sensorelement 30, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, das Tauch-, Streich-, Tropf- oder Druckverfahren. Nach Aufbringen der Masse wird das Sensorelement 30 einer Temperatur zwischen 20°C (Raumtemperatur) und 180°C ausgesetzt, wodurch die aufgetragene Masse trocknet. Anschließend wird das Sensorelement 30 einer Temperatur zwischen 450°C und 1150°C ausgesetzt, wodurch die Binder- und Porenbildneranteile ausbrennen und die Schutzschicht 26 an den Schutzbelag 12 15 ansintert. Die Wahl des Auftragungsverfahrens und das gewählte Trocknungs- und Ausbrennprofil sind bestimmend für die Schichtdicke, die Schichtporösität und die Schichthaftung bzw. Schichtstabilität der so hergestellten Schutzschicht 26.

- Prinzipiell kann durch Erhöhung der Einbrenntemperatur die Schichthaftung verbessert werden, wobei allerdings ein Verlust der Aktivität der Schutzschicht 26 in Kauf genommen werden muß. Zur Erzielung einer großen Schichthaftung bei einer akzeptablen Einbrenntemperatur, die keine Beeinträchtigung der Wirkenstein
- 25 Beeinträchtigung der Wirksamkeit der Schutzschicht 26 herbeiführt, wird vor Auftragen der vorstehend beschrieben zubereiteten Masse auf das Sensorelement 30 die Oberfläche des Schutzbelags 26 geeignet vorbereitet.
- 30 Bei dem in Fig. 2 dargestellten Ausschnitt des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 mit einem umlaufenden Rahmen 27, der vorzugsweise aus einer dichtsinternden Zirkoniumoxid-

Paste besteht, hergestellt und gesintert. Anschließend wird dann die wie vorstehend beschrieben zubereitete Masse für die Schutzschicht 26 in den Rahmen 27 eingedruckt, eingestrichen oder eingetropft und dann anschließend das Sensorelement 30 wie beschrieben behandelt.

Bei dem in Fig. 3 dargestellten Ausführungsbeispiel des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 zusätzlich mit innerhalb des Rahmens 27 von der Oberfläche des Schutzbelags 12 abstehenden Pfeilern 28 hergestellt und gesintert. Die Pfeiler 28 werden aus dem gleichen Material gefertigt wie der Schutzbelag 12. Nunmehr wird wiederum in den Rahmen 27 hinein die Masse eingedruckt, eingestrichen oder eingetropft und anschließend das Sensorelement 30 wie beschrieben behandelt.

15

20

25

30

Bei dem in Fig. 4 dargestellten Ausführungsbeispiel des Sensorelements 30 wird das Sensorelement 30 mit einer Haftschicht 29, die auf den porösen Schutzbelag 12 aufgebracht ist gefertigt und gesintert. Die Haftschicht 29 besteht in gleicher Weise wie der poröse Schutzbelag 12 aus Zirkoniumoxid (ZrO₂) mit Anteilen aus Aluminiumoxid (Al₂O₃) sowie einem Porenbildneranteil, wobei jedoch der Porenbildneranteil wesentlich erhöht und der Aluminiumoxid-Anteil größer bemessen wird. Durch den erhöhen Anteil an Porenbildner ist die fertig gesinterte Haftschicht 29 extrem porös. Auf dieser porösen Haftschicht wird die wie vorstehend beschrieben zubereitete Masse für die Schutzschicht 26 aufgedruckt, aufgestrichen oder aufgetropft und dann das Sensorelement 30 wie vorstehend beschrieben behandelt. Beim Aufbringen der Masse auf die Haftschicht 29 dringt diese in die poröse Haftschicht 29 ein und die Schutzschicht 26 wird

beim Trocknen und Sintern mechanisch in der Haftschicht 29 fest verankert.

Das Aufbringen der erfindungsgemäßen Schutzschicht 26 ist 5 nicht auf ein planares Sensorelement 30, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, beschränkt. Sie kann in gleicher Weise bei sog. Fingersonden aufgebracht werden, die beispielsweise als stöchiometrische oder Nernst'sche Lambdasonden bekannt sind. 19.12,2002

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

25

30

Ansprüche

- Meßfühler zur Bestimmung einer physikalischen Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, mit einem dem Meßgas aussetzbaren Sensorelement (30), das mit einer gegen schädliche Bestandteile im Meßgas schützenden Schutzschicht (26) zumindest teilweise überzogen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (26) aus hochaktivem γ- oder δ-Aluminiumoxid (Al₂O₃) mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetallgruppe,
 Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder Lanthanidgruppe besteht.
 - 2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusätze Oxide, Carbonate, Acetate oder Nitrate dieser Elemente sind.
 - 3. Meßfühler nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht (26) extrem porös ist und eine große Schichtdicke aufweist, die vorzugsweise größer als 250µm ist.

- 4. Meßfühler nach einem der Ansprüche 1 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) einen Keramikkörper (10) aus Festelektrolytschichten (13, 15, 22, 23), eine auf der Oberfläche des Keramikkörpers (10) angeordnete äußere Elektrode (11) und einen die Elektrode (11) überziehenden, porösen Schutzbelag (12) aufweist und daß die Schutzschicht (26) den Schutzbelag (12) überdeckt.
- Verfahren zur Herstellung der Schutzschicht auf dem 5. Sensorelement des Meßfühlers nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten der Schutzschicht (26) mit Anteilen eines organischen und eines anorganischen Binders und eines Porenbildners 15 wasserbasiert zu einer vergießbaren oder verstreichbaren Masse zubereitet werden, daß die Masse durch Tauchen, Rollen Sprühen, Streichen, Tropfen oder Drucken auf das Sensorelement (30) aufgetragen wird und daß das Sensorelement (30) zum Trocknen der aufgetragenen Masse einer Temperatur zischen 20°C und 180°C und anschließend 20 zum Ausbrennen der Binder- und Porenbildneranteile und Ansintern der Masse einer Temperatur zwischen 150°C und 1150°C ausgesetzt wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganischer Binder Aluminiumnitrat oder ein Aluminium-Hydroxid-Gel und als organischer Binder ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer zugesetzt wird.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit einem

30

5

umlaufenden Rahmen (27), vorzugsweise aus dichtsinterndem Zirkoniumoxid (ZrO₂), auf dem Schutzbelag (12) gefertigt und gesintert wird und daß die Masse in den Rahmen (27) eingedruckt, eingestrichen oder eingetropft wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit innerhalb des Rahmens (27) von der Oberfläche des Schutzbelags (12) abstehenden Pfeilern (28), die vorzugsweise aus dem gleichen Material wie der Schutzbelag (12) bestehen, hergestellt und gesintert wird.

5

- 9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch
 gekennzeichnet, daß das Sensorelement (30) mit einer den
 Schutzbelag (12) überziehenden, porösen Haftschicht (29)
 gefertigt und gesintert wird, deren Porösität wesentlich
 größer ist als die des Schutzbelags (12), und daß die
 Masse auf die Haftschicht (29) aufgedruckt,
 aufgestrichen, aufgerollt oder aufgetropft wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für den Schutzbelag (12) Zirkoniumoxid (ZrO₂) mit einem geringen Anteil von Aluminiumoxid (Al₂O₃) und als Material für die Haftschicht Zirkoniumoxid (ZrO₂) mit einem wesentlich größerem Anteil an Aluminiumoxid (Al₂O₃) verwendet und dem Haftschichtmaterial ein gegenüber dem Schutzbelagmaterial wesentlich größerer Anteil eines Porenbildners zugesetzt wird.

19.12.2002

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Meßfühler



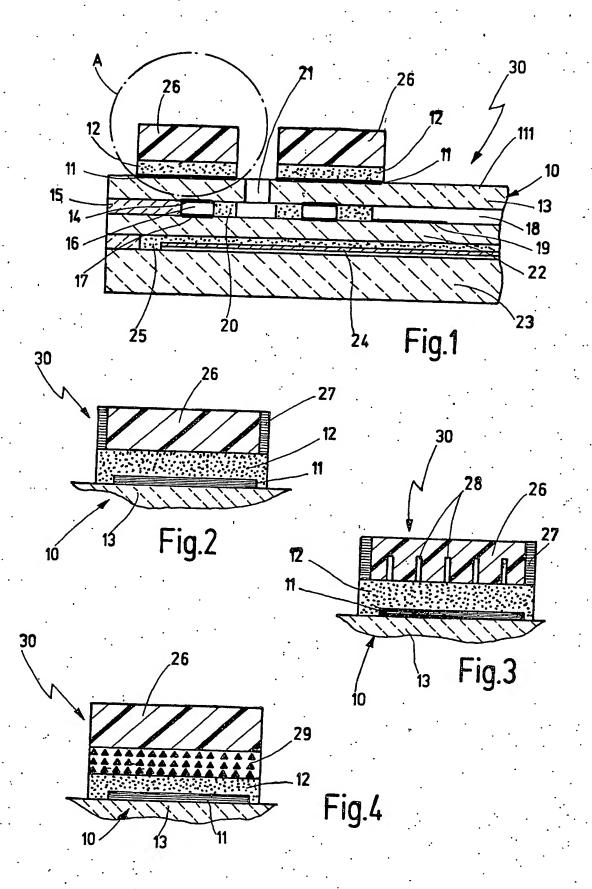
15

20

25

Zusammenfassung

Es wird ein Meßfühler zur Bestimmung einer physikalischen Eigenschaft eines Meßgases, insbesondere zur Bestimmung der Sauerstoff- oder Schadstoffkonzentration im Abgas von Brennkraftmaschinen, angegeben, der ein dem Meßgas aussetzbares, mit einer gegen schädliche Bestandteile im Meßgas schützenden Schutzschicht (26) zumindest teilweise überzogenes Sensorelement (30) aufweist. Zur Erzielung eines fertigungstechnisch kostengünstig herstellbaren "Vergiftungsschutzes", insbesondere gegen Silizium- und Phosphorverbindungen, besteht die Schutzschicht (26) aus hochaktivem γ - oder δ -Aluminiumoxid (Al₂O₃) mit Zusätzen von Verbindungen der Alkalimetallgruppe, Erdalkalimetallgruppe, IV B-Nebengruppe oder Lanthanidgruppe (Fig. 1).



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.